

PCT/JP 2004/005492  
16. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

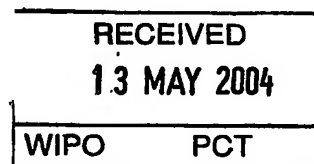
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 9 8 5 6  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 2 9 8 5 6 ]

出 願 人  
Applicant(s): ソニー株式会社



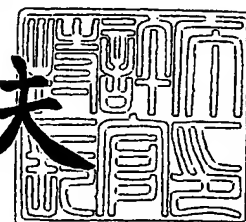
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 3 5 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 0390098905

【提出日】 平成15年 5月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/04  
H01M 8/10  
B01J 27/22  
B01J 27/24

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 細谷 守

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

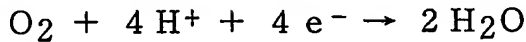
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体、並びに電気化学デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素を還元する次式の反応：



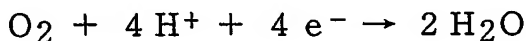
を促進する窒素含有炭素質触媒と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する触媒。

【請求項 2】 前記水素イオン伝導性高分子がパーフルオロスルホン酸系樹脂である、請求項 1 に記載した触媒。

【請求項 3】 前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率が 5 質量%以上、30 質量%以下である、請求項 2 に記載した触媒。

【請求項 4】 単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の質量が 10 mg/cm<sup>2</sup>以上、110 mg/cm<sup>2</sup>以下である、請求項 1 に記載した触媒。

【請求項 5】 酸素を還元する次式の反応：



を促進する窒素含有炭素質触媒、及び／又はこの触媒を担持した導電性材料と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が加圧及び／又は加熱によって成形されてなる、触媒電極。

【請求項 6】 前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料と導電性材料との前記粉末状混合物が成形されてなる、請求項 5 に記載した触媒電極。

【請求項 7】 2.8 kN/cm<sup>2</sup>以上、39.6 kN/cm<sup>2</sup>以下の成形圧力によって成形された、請求項 5 に記載した触媒電極。

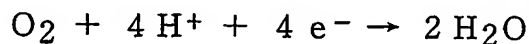
【請求項 8】 前記水素イオン伝導性高分子がパーフルオロスルホン酸系樹脂である、請求項 5 に記載した触媒電極。

【請求項 9】 前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率が 5 質量%以上、30 質量%以下である、請求項 8 に記載した触媒電極。

【請求項 10】 単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の質量が 10 m

$\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、 $110\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下である、請求項5に記載した触媒電極。

【請求項11】 酸素を還元する次式の反応：



を促進する窒素含有炭素質触媒、及び／又はこの触媒を担持した導電性材料と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物を作製する工程と、この粉末状混合物を加圧及び／又は加熱によって成形する工程とを有する、触媒電極の製造方法。

【請求項12】 前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料と導電性材料との前記粉末状混合物を作製して、これを成形する、請求項11に記載した触媒電極の製造方法。

【請求項13】  $2.8\text{kN}/\text{cm}^2$ 以上、 $39.6\text{kN}/\text{cm}^2$ 以下の圧力によって成形する、請求項11に記載した触媒電極の製造方法。

【請求項14】 前記水素イオン伝導性高分子としてパーフルオロスルホン酸系樹脂を用いる、請求項11に記載した触媒電極の製造方法。

【請求項15】 前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率を5質量%以上、30質量%以下とする、請求項14に記載した触媒電極の製造方法。

【請求項16】 請求項5～10のいずれか1項に記載した触媒電極が水素イオン伝導性膜と接合されてなる膜－電極接合体。

【請求項17】 前記触媒電極と水素電極との間に前記水素イオン伝導性膜が挟持されてなる、請求項16に記載した膜－電極接合体。

【請求項18】 請求項16に記載した膜－電極接合体が電気化学反応部に用いられている電気化学デバイス。

【請求項19】 電池として構成された、請求項18に記載した電気化学デバイス。

【請求項20】 前記電池が燃料電池である、請求項19に記載した電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池等に用いて好適な触媒、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体(MEA: Membrane-Electrode Assembly)、並びに電気化学デバイスに関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

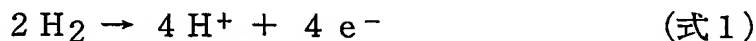
燃料電池は、燃料が酸化される際に発生する燃焼熱を高い効率で電気エネルギーに変換することを可能にする装置である。

#### 【0003】

例えば、高分子電解質型燃料電池（以下、PEFCと略記する。）は、主として燃料電極、酸素電極、及び両電極間に挟持された水素イオン（プロトン）伝導膜で構成され、燃料と酸素との反応による起電力が燃料電極と酸素電極との間に発生する。また、リン酸型燃料電池（以下、PAFCと略記する。）では、電解質としてリン酸からなる電解液が用いられる。

#### 【0004】

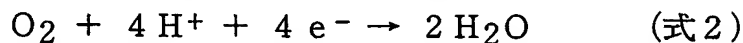
燃料が水素である場合には、燃料電極に供給された水素は、下記（式1）



の反応により燃料電極上で酸化され、燃料電極に電子を与える。生じた水素イオン $\text{H}^+$ は、PEFCであれば水素イオン伝導膜を介して、また、PAFCであれば電解液を通じて酸素電極へ移動する。

#### 【0005】

酸素電極へ移動した水素イオンは、酸素電極に供給される酸素と下記（式2）



のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素電極から電子を取り込み、還元される。

#### 【0006】

このようにして、燃料電極では水素が酸化され、酸素電極では酸素が還元され、燃料電池全体では下記（式3）



の水素の燃焼反応が進行する。このとき、電流が酸素電極から燃料電極へ流れ、

燃料電池から電気エネルギーを取り出すことができる。

【0007】

(式1) 及び (式2) の反応は、自発的に進む反応ではあるが、活性化エネルギーが大きい。このため、一般的なPEFCやPAFCの動作温度で十分な反応速度を実現するには、白金等の触媒の助けが必要になる。そこで、多くのPEFCやPAFCでは、触媒である白金又は白金合金等をアセチレンブラックや活性炭などに担持し、これをカーボンシートやカーボクロスなどの炭素系の導電性多孔質支持体の表面に塗布したものを、燃料電極及び酸素電極として用いている(後述の特許文献1参照。 )。

【0008】

図8は、従来のPEFCに用いられている電極等の1例を示し、電極及び水素イオン伝導膜の概略断面図(a)と、膜-電極接合体(MEA: Membrane-Electrode Assembly)の概略断面図(b)である。

【0009】

酸素電極51では、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体51bの表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と、パーフルオロスルホン酸系樹脂(例えば、デュポン社製、商品名 Nafion(R) 等)などの水素イオン伝導性高分子材料との混合物からなる酸素還元触媒層51aが形成されている。

【0010】

また、燃料電極53でも、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体53bの表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と、Nafion(R)などの水素イオン伝導性高分子材料との混合物からなる水素酸化触媒層53aが形成されている。

【0011】

上記の触媒層51a及び53aは、例えば、白金系触媒を担持したカーボン粉末と水素イオン伝導性高分子材料であるパーフルオロスルホン酸系樹脂などの粉末とをエタノールなどの溶媒に分散させ、スラリー(懸濁液)状にしたものをカーボンシート等に塗布した後、溶媒を蒸発させて形成する。塗布は、スクリーン

印刷やスプレー法、もしくはドクターブレード法等によって行われる。

#### 【0012】

通常、これらの燃料電極 53 及び酸素電極 51 は、間に Nafion(R) などの水素イオン伝導性高分子電解質膜 52 を挟持した状態で接合され、膜-電極接合体 (MEA) 54 を形成した状態で P E F C 等に用いられる。上記のように、水素イオン伝導性高分子電解質膜 52 と接合する電極面にも、同じ水素イオン伝導性高分子材料を含有した触媒層を形成した上で接合が行われるので、水素イオンや電子の移動がスムーズに行われる、良好な接合面が形成される。MEA の形成は、P E F C 等の高性能化に欠かせないものである。また、水素イオン伝導性高分子材料として、例えば Nafion(R) などのパーフルオロスルホン酸系樹脂等を用いると、電極反応に直接曝される膜の両表面層は化学的安定性に優れた材料で構成されることになり、耐久性に優れた電気化学デバイスとすることができる。

#### 【0013】

現在、P E F C は、自動車、屋外発電システム及び携帯機器などの電源として、精力的に開発が進められている。しかしながら現在の P E F C の製造コストは非常に高く、同じ出力を生み出すのに要する製造コストは、内燃機関に比べて 2 桁以上高い。このコスト高の主な原因は、電極触媒、水素イオン伝導膜及びバーポーラプレート (いわゆるセパレータ) の 3 つのコストが高いことにある。

#### 【0014】

このうち、水素イオン伝導膜及びバーポーラプレートは、量産化やメーカー間の価格競争などの効果で、将来的には大幅にコストが低下する可能性が高いが、電極触媒に関しては量産化の効果によるコストダウンは見込めない。その理由は、ほとんどの P E F C で、高価な白金を電極触媒として用いているためである。

#### 【0015】

また、自然界における白金の産出量は、年間 168 t (1998 年の数値) 程度にすぎない。これに対し、仮に出力 50 kW 程度の P E F C を積載する電気自動車を年間 200 万台製造したとすると、電極触媒として 40 ~ 80 t の白金が必要になるとの試算もあり、将来的にはこのような燃料電池用の需要により、白金価格が高騰することも懸念されている。

## 【0016】

よって、MEA等の技術を発展させて燃料電池の電極触媒として用いられる白金量を低減するばかりでなく、白金等の貴金属を用いない電極触媒を開発することは、PEFCを実用化するために極めて重要な課題である。

## 【0017】

さて、炭素材料は、導電性を有するものは電極材料として広く用いられているばかりでなく、活性炭のように多孔質のものは、触媒又は触媒の担体としても用いられている。例えば、PEFCでは、上述したように、白金等をアセチレンブラックや活性炭などに担持した電極触媒が用いられている。活性炭は、水素の還元に対しては触媒作用をもたないが、酸素の還元に対しては中位程度の触媒作用を有することが知られている。しかも、活性炭等の炭化物そのものよりも、窒素を含有させた炭化物の方が良好な触媒活性を示す例も広く知られている。これらの事実に着目して、窒素を含有させて触媒活性を高めた活性炭を合成し、燃料電池の酸素電極における酸素還元触媒として応用する提案がなされている（特開昭47-21388号公報）。

## 【0018】

## 【特許文献1】

特開2000-353528号公報（第6及び7ページ、図1）

## 【0019】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者も、炭化物触媒における炭素の結合状態に着目し、酸素還元反応に対して触媒作用を有する窒素含有活性炭化物触媒を発明した（特願2003-112421号；以下、この出願に係わる発明を先願発明と称する。）。この窒素含有活性炭化物触媒を用いれば、触媒の非白金化が可能となり、燃料電池の製造コストを著しく低下させることができる。しかし、この窒素含有活性炭化物触媒の触媒性能は白金系触媒に比べ高くないため、PEFC或いはPAFCの発電特性を向上させるには、電極の単位面積に含有させる触媒の量、即ち触媒層の厚さを増加させることによって、電極の単位面積当たりの発電量を増大させることが必要である。しかしながら、前述した、従来の塗布法による触媒層の作製方法は、



一回の塗布で付着させ得る触媒量が少なく、塗布の繰り返し回数にも限りがあるため、厚さの厚い触媒層を形成するには適していない。

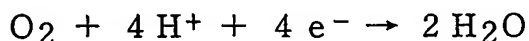
#### 【0020】

本発明の目的は、上記のような実情に鑑み、高分子電解質型燃料電池等に適用して好適な触媒、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスを提供することにある。

#### 【0021】

##### 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、酸素を還元する次式の反応：



を促進する窒素含有炭素質触媒と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する触媒に係わるものである。また、前記窒素含有炭素質触媒、及び／又はこの触媒を担持した導電性材料と、水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が加圧及び／又は加熱によって成形されてなる触媒電極に係わり、前記窒素含有炭素質触媒と水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物を作製する工程と、この粉末状混合物を加圧及び／又は加熱によって成形する工程とを有する触媒電極の製造方法にも係わるものである。

#### 【0022】

更に、前記触媒電極と水素イオン伝導性膜とが接合されてなる膜－電極接合体、並びにこの膜－電極接合体が電気化学反応部に用いられている電気化学デバイスにも係わるものである。

#### 【0023】

本発明の前記触媒は、前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料とを含有するので、気体分子は前記炭素質材料が有する内部の空孔や前記触媒中に残存する空隙を通じて、水素イオンは水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は前記炭素質材料を通じて、それぞれ前記触媒の内部を移動することができ、前記酸素還元反応に関与する物質（反応する酸素分子、水素イオン及び電子と、生成する水分子）のすべてが、前記触媒の外部と内部との間を容易に移動することができるので、前記触媒の表面に位置する前記炭素質材料ばかり

でなく、前記触媒の内部にある前記炭素質材料も、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

#### 【0024】

本発明の前記触媒電極は、前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が成形されて形成されるので、前記触媒と同様に、気体分子は前記炭素質材料が有する内部の空孔や前記触媒電極中に残存する細孔を通じて、水素イオンは前記水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は前記炭素質材料を通じて、それぞれ前記触媒電極の外部と内部との間を容易に移動でき、前記触媒電極の内部にある前記炭素質材料であっても、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

#### 【0025】

更に、本発明の前記触媒電極は、前記水素イオン伝導性高分子材料をバインダーとして加圧及び／又は加熱によって成形されるので、前記触媒電極の厚さや形状は、塗布法のように制限されることはない。従って、体積当たりの効率の低い触媒に対して、前記触媒電極の厚さを厚くすることで十分な触媒作用を発揮させることができ、従来の塗布法による薄い触媒層の触媒電極より触媒性能の優れた触媒電極とすることができる。また、前記触媒電極は、それ自身が自立した形状をもつので、支持体を必要とせず、成形条件の異なる複数の前記触媒電極を組み合わせることも容易である。

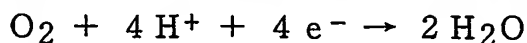
#### 【0026】

本発明の製造方法は、前記触媒電極の製造方法である。また、本発明の膜一電極接合体、並びに電気化学デバイスによれば、前記触媒電極の特徴を、電気化学反応に対して効果的に発揮させることができる。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、酸素を還元する次式の反応：



を促進する前記窒素含有炭素質触媒と前記水素イオン伝導性高分子材料とに、導電性材料を加えて前記粉末状混合物を作製して、これを成形して前記触媒電極を

製造するのがよい。前記触媒電極の導電性は、前記炭素質材料の導電性によって確保されているが、前記導電性材料を加えることにより更に向上させることができる。

#### 【0028】

また、前記水素イオン伝導性高分子材料としてパーフルオロスルホン酸系樹脂を用いるのがよい。前記パーフルオロスルホン酸系樹脂は化学的に安定であるため、好適である。また、前記触媒電極を P E F C 等の燃料電池等の酸素電極に応用する場合、高分子電解質膜としてはパーフルオロスルホン酸系樹脂膜が用いられるのが通常であるから、前記水素イオン伝導性高分子材料をこれと同種の材料にしておけば、良好な膜－電極接合面を形成できる利点がある。

#### 【0029】

この場合、前記パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率を 5 質量%以上、30 質量%以下とするのがよい。これは、電極の作製に用いられる前記パーフルオロスルホン酸系樹脂が少なすぎると十分な面積の 3 相界面が形成されず、また、多すぎると、前記パーフルオロスルホン酸系樹脂が、気相から前記窒素含有炭素質触媒までの酸素の流路を遮断してしまうからである。

#### 【0030】

また、加圧成形する際の圧力は、 $2.8 \text{ kN/cm}^2$ 以上、 $39.6 \text{ kN/cm}^2$ 以下の圧力とするのがよい。これは、圧力が低すぎると十分強固な成形体を形成できず、また成形できたとしても構成粒子同士の結びつきが不十分で、電気伝導性や水素イオン伝導性が不十分になったり、前記窒素含有炭素質触媒上での異相界面が適切に形成できなくなるためである。一方、圧力が高すぎる場合には、前記触媒電極の内部の細孔が押しつぶされ、気体の流路が遮断されてしまうため、好ましくない。

#### 【0031】

また、前記窒素含有炭素質触媒として、先願発明に基づく窒素含有活性炭化物触媒を用いるのがよい。本発明は、活性炭のように、多孔質で電気伝導性はあるものの、体積当たりの触媒効率は高くない触媒に適用するのが、最も適している。

## 【0032】

この場合、例えば、支持体の表面上にそれを被覆するように前記触媒を設ける場合や、前記触媒電極のように面状の成形体として用いる場合等において、単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の質量（以下、触媒の面密度と略称する。）が、 $10\text{ mg/cm}^2$ 以上、 $110\text{ mg/cm}^2$ 以下であるのがよい。これは、触媒の面密度が小さい領域では、単位面積当たりの前記窒素含有炭素質触媒の量が増加すると、これに応じて性能が向上するものの、面密度が大きくなり、前記触媒や前記触媒電極の触媒層の厚さが厚くなりすぎると、前記触媒又は前記触媒電極の内部での気体、イオン及び／又は電子の移動が難しくなるからである。

## 【0033】

また、前記触媒電極を酸素電極として用い、水素電極との間に前記水素イオン伝導性膜を挟持して膜－電極接合体を形成し、これを電気化学デバイスの電気化学反応部に用いるのがよい。また、前記電気化学デバイスは、電池、とりわけ燃料電池として構成するのがよい。膜－電極接合体の形成により、3相界面における水素イオンや電子の移動がスムーズに行われ、分極が抑制される。

## 【0034】

以下、本発明に基づく好ましい実施の形態である、先願発明に基づく窒素含有活性炭化物触媒を窒素含有炭素質触媒として用いる触媒電極を酸素電極に用いる燃料電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【0035】

図1は、本実施の形態の燃料電池の電気化学部を形成する電極等を示し、電極及び水素イオン伝導膜の概略断面図（a）と、膜－電極接合体（MEA）の概略断面図（b）とである。水素イオン伝導性を有する高分子電解質膜2の両面に、それぞれ、燃料電極3と酸素電極1とが接合され、膜－電極接合体（MEA）4が形成される。

## 【0036】

酸素電極1は、本発明に基づく触媒電極であり、触媒層が電極も兼ねている。図1（b）には示されていないが、電極抵抗を下げるために、触媒電極1に電気的に接続して金属電極を貼り合わせてもよい。

## 【0037】

より具体的に説明すると、触媒電極1として、窒素含有活性炭化物触媒と、Nafion(R)などの水素イオン伝導性高分子材料との粉末状混合物を加圧下でディスク状に成形したもの等を用いることができる。この加圧成形に際して、加熱を併用してもよい。

## 【0038】

触媒電極1は、材質的には、図8を用いて説明した、従来の塗布法によって形成される触媒層と本質的な違いはない。しかし、加圧成形で形成されているため、任意の厚さの触媒層を作製することができる利点がある。触媒電極1の厚さを厚くし、単位面積当たりの触媒量を増加させることによって、窒素含有活性炭化物触媒のような効率の低い触媒でも、十分な触媒性能を発揮させることができる。

## 【0039】

また、触媒電極1が自立した形状をもつため、図1に示すように、触媒層の支持体や単なる集電体としての電極が不要であるのも、本発明に基づく触媒電極の利点の1つである。

## 【0040】

触媒電極を形成する他の利点は、加圧成形で形成されるため、金型さえ形成しておけば、曲面など3次元的に多少複雑な形状を持つものでも、低コストで効率的に量産できることである。例えば、スペース効率を上げるため円筒形状の触媒電極を作製するといったことも容易である。

## 【0041】

また、別々に作った触媒電極を重ねて用いることも可能である。例えば、成形圧力を変え、内部のガスの通り道である細孔の比率（多孔度）の異なるものを複数重ねて、ガスの流れを制御することもできる。

## 【0042】

また、触媒電極の内部でのガスの流れや電子の流れを補助するために、多孔質材料からなるパイプを埋め込んだり、網目状の導電材を埋め込んだりしてもよい。

## 【0043】

燃料電極 3 は、従来の水素電極と同じもので、カーボンシートやカーボンクロスなどの導電性多孔質基質 3 b の表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と、Nafion(R) などの水素イオン伝導性高分子材料との混合物からなる水素酸化触媒層 3 a が形成されている。この燃料電極 3 を適当な水素酸化触媒を含有する触媒電極で形成してもよい。

## 【0044】

これらの燃料電極 3 及び酸素電極 1 は、間に Nafion(R) などの水素イオン伝導性高分子電解質膜 2 を挟持した状態で接合され、膜一電極接合体 (MEA) 4 を形成した状態で燃料電池の電気化学部として用いられる。図 1 (b) に示すように、水素イオン伝導性高分子電解質膜 2 と接合する燃料電極 3 の電極面には、電解質膜 2 と同じ水素イオン伝導性高分子材料を含有した触媒層が形成され、酸素電極 1 も上記水素イオン伝導性高分子材料をバインダーとして形成されているので、水素イオンや電子の移動がスムーズに行われる、良好な接合面が形成される。

## 【0045】

また、水素イオン伝導性高分子材料として、例えば Nafion(R) などのパーフルオロスルホン酸系樹脂等を用いると、電極反応に直接曝される膜の両表面層は化学的安定性に優れた材料で構成されることになり、耐久性に優れた電気化学デバイスとすることができる。

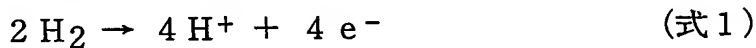
## 【0046】

図 2 は、燃料電池の構成を示す概略断面図である。図 3 は、図 2 の装置を少し分解して、燃料電池の構成を見やすくした概略断面図である。膜一電極接合体 (MEA) 4 はセル上半部 5 及びおよびセル下半部 6 の間に挟持され、燃料電池システムに組み込まれる。セル上半部 7 及びセル下半部 8 には、それぞれガス供給管 9 及び 10 が設けられており、ガス供給管 9 からは水素、またガス供給管 10 からは空気もしくは酸素が送気される。各ガスは図示省略した通気孔を有するガス供給部 5 及び 6 を通過して燃料電極 3 および酸素電極 1 に供給される。ガス供給部 5 は燃料電極 3 とセル上半部 7 を電気的に接続し、ガス供給部 6 は酸素電極

1 とセル下半部 8 を電氣的に接続する。また、セル上半部 7 には水素ガスの漏洩を防ぐために O リング 11 が配置されている。

#### 【0047】

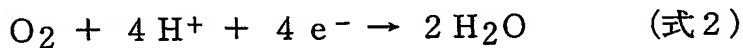
発電は、上記のガスを供給しながら、セル上半部 7 及びセル下半部 8 に接続されている外部回路 12 を閉じることで行うことができる。この時、燃料電極 3 の表面上では下記 (式 1)



の反応により水素が酸化され、燃料電極に電子を与える。生じた水素イオン  $\text{H}^+$  は水素イオン伝導膜を介して酸素電極へ移動する。ここで、燃料電極 3 には、いわゆるダイレクトメタノール方式の場合、燃料としてメタノールを供給することも可能である。

#### 【0048】

酸素電極へ移動した水素イオンは、酸素電極に供給される酸素と下記 (式 2)



のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素電極から電子を取り込み、還元される。

#### 【0049】

上記高分子電解質膜 2 は、水素イオン伝導性を有するものであれば、任意のものを使用することができる。具体的に、この高分子電解質膜 2 に使用可能な材料としては、先ず、パーフルオロスルホン酸樹脂のような水素イオン伝導性の高分子材料を挙げることができ、またその他の水素イオン伝導体として、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリビニルアルコールなどの高分子材料やフラーレン誘導体を使用可能である。

#### 【0050】

##### <窒素含有活性炭化物触媒の合成>

図 4 は、本発明の好ましい実施の形態に基づく窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図である。試料は、試料管 21 に入れて試料支持台 22 の上に置き、これら全体を電気炉 23 の電気炉炉心管 24 の内部に設置して、試料が電気炉 23 の加熱温度域 25 によって取り囲まれるように、その位置を調節する。電

電気炉 2 3 は、電気炉ヒーター部 2 6 への通電によって電気炉炉心管 2 4 の内部のガスを加熱し、このガスを通じて試料を所望の温度に加熱できるように構成されている。電気炉炉心管 2 4 の上部にはガス導入口 2 7 が設けられ、また、炉心管 2 4 の下部にはガス排出口 2 8 が設けられている。

#### 【0 0 5 1】

試料の焼成に際しては、ガス導入口 2 7 から高純度窒素ガス 2 9 を導入し、反応後の排出ガス 3 0 をガス排出口 2 8 から排出する。試料管 2 1 は試料の間を高温に加熱された窒素ガス 2 9 が流通するように構成されていて、試料は無酸素の高純度窒素ガス雰囲気下で加熱乾留され、炭化物に変化する。

#### 【0 0 5 2】

試料管 2 1 の上部には水導入管 3 1 が設けられており、水蒸気賦活の際には、この管を通じて電気炉炉心管 2 4 の中に水が供給される。供給された水は、水導入管 3 1 の出口付近で蒸発し、試料管 2 1 に入れられた試料の所まで高純度窒素ガス気流によって運ばれ、ここで炭化物と水熱反応、例えば下記の反応



によって反応する。この結果、炭化物は多孔質に変化し、その表面積が著しく増大するので、ガス吸着性能や触媒作用が著しく活性化される。

#### 【0 0 5 3】

##### 【実施例】

以下、本発明の好ましい実施例を詳しく具体的に説明する。

#### 【0 0 5 4】

まず、炭素質固体原料として石炭系バインダーピッチを用い、窒素含有有機化合物としてメラミンを用いて、窒素含有活性炭化物触媒を合成し、これを窒素含有炭素質触媒として用いた触媒電極を作製し、この触媒電極を酸素電極に用いて燃料電池を作製した例を説明する。

#### 【0 0 5 5】

##### 実施例 1

##### <窒素含有活性炭化物の合成>

本実施例では、図 4 に示した合成装置を用いて窒素含有活性炭化物を合成した



。石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 95 : 5 ではかり取り、乳鉢を用いて粉碎して混合した粉末 4 g を試料管 21 に入れ、合成装置内にセットした。焼成は高純度窒素気流中に行い、温度を常温から始めて 5℃/min の昇温速度で 1000℃まで上昇させ、その後 1 時間 1000℃のまま保持した。この 1 時間の間に水蒸気賦活も行った。水の滴下速度は 0.5 ml/h で、用いた水の量は 0.5 ml であった。この後、室温まで放冷した。粉末試料は焼成によって窒素含有炭化物粉末に変化し、水蒸気賦活により窒素含有活性炭化物に変化した。処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らない。本例では、約 2 g (1.975 g) の窒素含有活性炭化物が得られた。

#### 【0056】

なお、本実施例では、この活性炭触媒の合成は石炭系バインダーピッチを炭素源、またメラミンを窒素源として両者の混合物の焼成を行っているが、窒素含有活性炭化物を得る原料はこれに限定されるものではない。例えば、メラミンの代わりにヒドラジンを使用することや、アンモニア雰囲気下で焼成を行うことでも、活性炭化物に窒素の導入を行うことができる。更に、ポリアクリロニトリル、ナイロン及びメラニン樹脂などの窒素含有高分子、又はゼラチン、コラーゲン等のタンパク質を原料として焼成を行っても、同様の触媒活性をもつ窒素含有活性炭化物を得ることができる。

#### 【0057】

例えば、先願発明には実施例 1 と同様にして窒素含有活性炭化物触媒を合成した次の例 1～6 が示されている。

#### 【0058】

##### 例 1

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 75 : 25 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。

##### 例 2

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 50 : 50 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。

##### 例 3

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 25 : 75 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。

#### 例 4

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 5 : 95 ではかり取った以外は、実施例 1 と同様である。処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らないので、本例では、0.077 g の窒素含有活性炭化物が得られたのみであった。

#### 例 5

石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに、ポリアクリロニトリルの粉末を焼成する以外は、実施例 1 と同様である。

#### 例 6

メラミン、市販ホルマリン液及び水を質量比 1 : 2 : 2 に混合し、pH 9 の弱塩基性下で加熱煮沸した。その後析出した白色固形物（メラミン樹脂）を回収した。この樹脂の粉末を、石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに焼成した以外は、実施例 1 と同様である。

#### 【0059】

なお、実施例 1、及び例 1～4 を比較すると、窒素含有活性炭化物を合成する原料としてメラミンの比率を高めた例ほど、窒素の存在率が高く、触媒性能が向上する傾向があった。

#### 【0060】

##### <酸素電極及びMEAの作製>

上記の窒素含有活性炭化物触媒と、水素イオン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸系樹脂であるNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が 80 : 20 の割合になるように混合した後、溶媒を蒸発させ、得られた固形物を乳鉢で粉碎して粉末状にした。そして、この粉末 10.0 mg を内径 15 mm のダイスに入れ、22.6 kN/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形して、成形体ディスクを作製し、これを酸素電極とした。

#### 【0061】

一方、市販の白金担持カーボン触媒を塗布したカーボンシートを直径 10 mm

の円盤状に打ち抜いて、燃料電極を作製した。更に、これら2つの電極の間に直径15mmの円盤状に打ち抜いたNafion(R)112を挟み、150℃で熱融着して膜-電極接合体(MEA)を作成した。

#### 【0062】

なお、パーフルオロスルホン酸系樹脂はNafion(R)に限定されるものではなく、例えば、旭硝子社製フレミオン(R)や旭化学社製アシペックス(R)などのパーフルオロスルホン酸系樹脂も適用可能である。

#### 【0063】

##### 実施例2

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末22.1mgを使用した以外は実施例1と同様である。

#### 【0064】

##### 実施例3

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末33.2mgを使用した以外は実施例1と同様である。

#### 【0065】

##### 実施例4

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末44.3mgを使用した以外は実施例1と同様である。

#### 【0066】

##### 実施例5

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末88.4mgを使用した以外は実施例1と同様である。

#### 【0067】

##### 実施例6

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末110.4mgを使用した以外は実施例1と同様である。

#### 【0068】

##### 実施例7

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末132.5mgを使用した以外は実施例1と同様である。

【0069】

#### 実施例 8

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末176.7mgを使用した以外は実施例1と同様である。

【0070】

#### 実施例 9

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末220.9mgを使用した以外は実施例1と同様である。

【0071】

#### 実施例 10

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末243.0mgを使用した以外は実施例1と同様である。

【0072】

#### 実施例 11

成形体ディスク電極の作製に、窒素含有活性炭化物触媒触媒とNafion(R)の混合粉末254.0mgを使用した以外は実施例1と同様である。

【0073】

#### 比較例 1

上記の窒素含有活性炭化物触媒と、水素イオン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸系樹脂であるNafion(R)112のエタノール溶液とを、炭化物触媒とNafion(R)112との両固形分の質量比が約80:20の割合になるように混合した後、さらにエタノールを加えたスラリーをカーボンシートに塗布した。乾燥後、0.5kN/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、直径15mmの円盤状に打ち抜き、酸素電極を作製した。

【0074】

#### 比較例 2

比較例1の工程において、触媒のスラリーを塗布する工程をさらに2回繰り返

した以外は比較例 1 同様である。

### 【0075】

実施例 1～11、及び比較例 1 と 2 によって作製した酸素電極における活性炭化物触媒の面密度を表 1 に示す。

### 【0076】

【表 1】

表 1

	活性炭化物触媒の面密度 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	出力密度 ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )
実施例 1	5	1.3
実施例 2	10	2.2
実施例 3	15	2.8
実施例 4	20	4.6
実施例 5	40	7.3
実施例 6	50	12.5
実施例 7	60	18.2
実施例 8	80	22.8
実施例 9	100	25.0
実施例 10	110	24.5
実施例 11	115	20.5
比較例 1	2	0.5
比較例 2	6	1.7

### 【0077】

比較例 1 と 2 のように、塗布を繰り返す方法では塗布回数は 3 回が限度であった。これ以上塗布を繰り返そうと思っても、塗布層の剥がれ落ちが顕著になり、塗布によって、窒素含有活性炭化物触媒の面密度をこれ以上高めることは困難であった。

### 【0078】

一方、実施例 1～11 では成形性がよく、任意の触媒の面密度を有する電極を作製することが可能である。成形体は強靱であるので、カーボンシートなどの電極支持体を用いずに、電極を作製することができる点が 1 つの特徴である。

### 【0079】

<燃料電池特性 1><触媒の面密度による変化>

図 2 に示した燃料電池に、実施例 1～11 及び比較例 1 と 2 で作製された膜一

電極接合体 (MEA) を組み込み、燃料電極に加湿した水素を流速  $30 \text{ ml/min}$  で供給し、酸素電極には空気を流速  $20 \text{ ml/min}$  で供給し、燃料電池の酸素電極としての特性を調べた。ここで、水素は酸素に比べて大過剰に加えられており、酸素の供給量も得られた出力電流に比して十分過剰である。表 1 及び図 5 に、これらの燃料電池が出力電圧  $0.4 \text{ V}$  で発電している時の出力密度 (以下、同様。) を示す。

#### 【0080】

表 1 及び図 5 に示されるように、実施例 1～9 では、燃料電池の出力密度は触媒の面密度の増大にしたがって向上した。一方、実施例 10 以降は出力の減少が観察された。これは触媒の面密度の増加によって、酸素電極での反応速度は増加するものの、電極の厚みの増加等によって電池系の内部抵抗が増大し、その方が反応速度の増加よりも優勢であったためと考えられる。

#### 【0081】

比較例 1 と 2 に示す、従来の塗布法でも触媒の積載密度は  $6 \text{ mg/cm}^2$  まで は実現可能である。従って、本実施例の加圧成形ディスク電極はいずれの触媒密度でも燃料電池の酸素電極としての性能を持つが、本発明の効果を十分に発揮する触媒の面密度としては、 $10 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $110 \text{ mg/cm}^2$  以下までの範囲が実用上好ましい。

#### 【0082】

<燃料電池特性 2><パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率>

次に、パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率の適切な範囲を検討した。

#### 【0083】

酸素電極の反応が起こるためには、既述した (式 2) で明らかなように、酸素の吸着、水素イオンの伝導、及び電子の伝導がすべて可能な場所が必要である。この場所を 3 相界面と言い、空気相と、水素イオン伝導体であるパーフルオロスルホン酸系樹脂と、電極 (触媒) との界面に形成される。

#### 【0084】

電極の作製に用いられるパーフルオロスルホン酸系樹脂が少なすぎると十分な面積の 3 相界面が形成されない。また、多すぎると、パーフルオロスルホン酸系

樹脂が、空気相から触媒までの酸素の流路を遮断してしまう。いずれの場合も、良好な発電特性が得られない。従って、パーフルオロスルホン酸系樹脂の量をバランスのとれた適切な範囲に保つことは、電極作製上、非常に重要である。

【0085】

実施例 1 2

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が97:3の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

【0086】

実施例 1 3

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が95:5の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

【0087】

実施例 1 4

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が90:10の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

【0088】

実施例 1 5

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が90:10の割合になるように混合した。実施例4と同一である。

【0089】

実施例 1 6

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が70:30の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

【0090】

実施例 1 7

窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)112のエタノール溶液とを、固形分の質量比が50:50の割合になるように混合した以外は、実施例4と同様である。

【0091】

実施例12～17で製作した電極を用いて燃料電池酸素極触媒としての特性を

調べた。出力電圧 0.4 V による発電時の出力電力密度を表 2 及び図 6 に示す。

【0092】

【表 2】

表 2

	Nafion(R) の比率 (質量%)	出力密度 (mW / cm <sup>2</sup> )
実施例 1 2	3	—
実施例 1 3	5	2.7
実施例 1 4	10	6.5
実施例 1 5	20	4.6
実施例 1 6	30	2.4
実施例 1 7	50	0.1

【0093】

実施例 1 2 においてはバインダーも兼ねるパーフルオロスルホン酸系樹脂である Nafion(R) の混合比率が 3 質量% 以下の場合では形態を保持する力が弱い、電極作製時に壊れてしまい、性能を評価することができなかった。表 3 及び図 6 の結果が示すとおり、Nafion(R) の混合比率が 10 質量% の場合が最も出力が良好であり、それ以上の混合比率では酸素の流路が遮断されるため出力は急激に減少し、Nafion(R) の混合比率が 50 質量% ではほとんど発電特性は得られなかった。よって本発明の本来の効果を十分に発揮するためのパーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率は、5 質量% 以上、30 質量% 以下であることが望ましい。

【0094】

<燃料電池特性 3> <加圧成形時の圧力の影響>

次に、加圧成形時の圧力の適切な範囲を検討した。

【0095】

加圧成形によるディスク電極の作製では、パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合率の他に、成形時の圧力もまた重要である。なぜなら圧力が低すぎるとディスクの成形には至らず、また成形に至っても触媒粒子同士の接触が弱い、粒子間の接触抵抗が増大する原因となる。一方、圧力が高すぎる場合は酸素の流路を遮断してしまうため、好ましくない。

【0096】



実施例 1 8

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $1.4 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0 0 9 7】

実施例 1 9

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $2.8 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0 0 9 8】

実施例 2 0

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $5.6 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0 0 9 9】

実施例 2 1

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $11.3 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0 1 0 0】

実施例 2 2

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $17.0 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0 1 0 1】

実施例 2 3

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $22.6 \text{ kN/cm}^2$  とした。実施例 4 と同一である。

【0 1 0 2】

実施例 2 4

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $28.2 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0 1 0 3】

実施例 2 5

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $34.0 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0104】

#### 実施例 26

ディスク電極作製作時の加圧圧力を  $39.6 \text{ kN/cm}^2$  とした以外は実施例 4 と同様である。

【0105】

実施例 18～26 で製作した電極を用いて燃料電池酸素極触媒としての特性を調べた。出力電圧  $0.4 \text{ V}$  による発電時の出力電力密度を表 3 及び図 7 に示す。

【0106】

【表 3】

表 3

	加圧圧力 ( $\text{kN/cm}^2$ )	出力密度 ( $\text{mW/cm}^2$ )
実施例 18	1.4	—
実施例 19	2.8	3.4
実施例 20	5.6	4.1
実施例 21	11.3	4.2
実施例 22	17.0	4.5
実施例 23	22.6	4.6
実施例 24	28.2	4.1
実施例 25	34.0	4.0
実施例 26	39.6	2.5

【0107】

実施例 18 の工程では成形時の圧力が低すぎたことから、ディスクの成形には至らなかった。成形の圧力は  $22.6 \text{ kN/cm}^2$  の時がもっとも良好な出力を示しており、それ以上の圧力では酸素流路の遮断により特性が悪化する。特に  $39.6 \text{ kN/cm}^2$  以降の圧力は本発明の製作工程に適さない。よって本発明の効果を十分に発揮するための成形圧力は、 $2.8 \text{ kN/cm}^2$  以上、 $39.6 \text{ kN/cm}^2$  以下であることが望ましい。

【0108】

上記のように、本発明に基づく実施例によれば、窒素含有活性炭化物触媒のような効率の低い触媒でも、燃料電池の酸素電極として用いることができ、触媒の厚さ（触媒の面密度）、パーフルオロスルホン酸系樹脂の混合比率、及び加圧成形時の圧力等を適切に選択することで燃料電池の発電特性を向上させることが可能であり、従来技術である塗布法より優れた発電特性が得られた。

#### 【0109】

以上に述べた実施の形態及び実施例は、本発明の技術的思想に基づいて適宜変更可能である。

#### 【0110】

##### 【発明の作用効果】

本発明の触媒は、窒素含有炭素質触媒と水素イオン伝導性高分子材料とを含有するので、気体分子は炭素質材料が有する内部の空孔や前記触媒中に残存する空隙を通じて、水素イオンは水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は炭素質材料を通じて、それぞれ触媒の内部を移動することができ、酸素還元反応に関与する物質のすべてが、触媒の外部と内部との間を容易に移動することができるので、触媒の表面に位置する炭素質材料ばかりでなく、触媒の内部にある炭素質材料も、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

#### 【0111】

本発明の触媒電極は、窒素含有炭素質触媒と水素イオン伝導性高分子材料とを含有する粉末状混合物が成形されて形成されるので、触媒と同様に、気体分子は炭素質材料が有する内部の空孔や触媒電極中に残存する細孔を通じて、水素イオンは水素イオン伝導性高分子材料を介して、そして電子は炭素質材料を通じて、それぞれ触媒電極の外部と内部との間を容易に移動でき、触媒電極の内部にある炭素質材料であっても、効果的にその触媒作用を発揮することができる。

#### 【0112】

更に、本発明の触媒電極は、水素イオン伝導性高分子材料をバインダーとして加圧及び／又は加熱によって成形されるので、触媒電極の厚さや形状は、塗布法のように制限されることはない。従って、体積当たりの効率の低い触媒に対して、触媒電極の厚さを厚くすることで十分な触媒作用を発揮させることができ、従

来の塗布法による薄い触媒層の触媒電極より触媒性能の優れた触媒電極とすることができる。また、触媒電極は、それ自身が自立した形状をもつので、支持体を必要とせず、成形条件の異なる複数の触媒電極を組み合わせ用いることも容易である。

### 【0 1 1 3】

本発明の製造方法は、触媒電極の製造方法である。また、本発明の膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスによれば、触媒電極の特徴を、電気化学反応に対して効果的に発揮させることができる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明の好ましい実施の形態に基づく、電極等の概略断面図（a）およびMEA 窒素含有活性炭化物の合成装置の概略断面図（b）である。

#### 【図 2】

同、MEA を組み込んだ燃料電池の概略断面図である。

#### 【図 3】

同、燃料電池の構成を示す概略断面図（a）とMEA 拡大断面図（b）である。

#### 【図 4】

同、窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図である。

#### 【図 5】

本発明に基づく実施例による、窒素含有活性炭化物触媒の面密度と燃料電池の出力密度との関係を示すグラフである。

#### 【図 6】


同、Nafion(R)の混合比率と燃料電池の出力密度との関係を示すグラフである。

#### 【図 7】

同、成形圧力と燃料電池の出力密度との関係を示すグラフである。

#### 【図 8】

従来のPEFCに用いられている電極等の概略断面図（a）と、MEAの概略



断面図 (b) である。

【符号の説明】

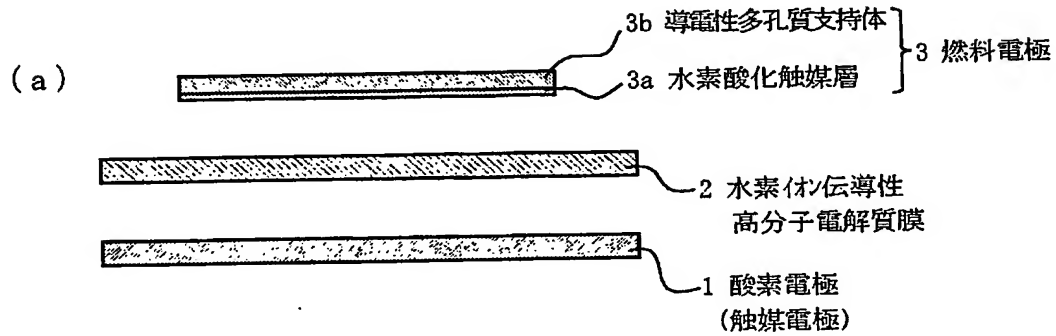
1…酸素電極（触媒電極）、2…水素イオン伝導性高分子電解質膜、  
3…燃料電極、3 a…水素酸化触媒層、3 b…導電性多孔質支持体、  
4…膜－電極接合体（MEA）、5、6…ガス供給部、  
5 a、6 a…ガス供給溝、7…セル上半部、8…セル下半部、  
9、10…ガス供給管、11…Ｏリング、12…外部回路、21…試料管、  
22…試料支持台、23…電気炉、24…電気炉炉心管、  
25…電気炉の加熱領域、26…電気炉ヒーター部、27…ガス導入口、  
28…ガス排出口、29…高純度窒素ガス、30…排出ガス、31…水導入管、  
51…酸素電極、51 a…酸素還元触媒層、51 b…導電性多孔質支持体、  
52…水素イオン伝導性高分子電解質膜、53…燃料電極、  
53 a…水素酸化触媒層、53 b…導電性多孔質支持体、  
54…膜－電極接合体（MEA）

【書類名】

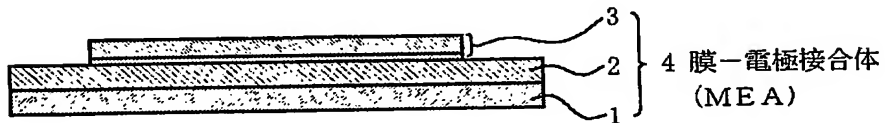
図面

【図 1】

本発明の好ましい実施の形態に基づく、電極等の概略断面図 (a) および MEA の概略断面図 (b)

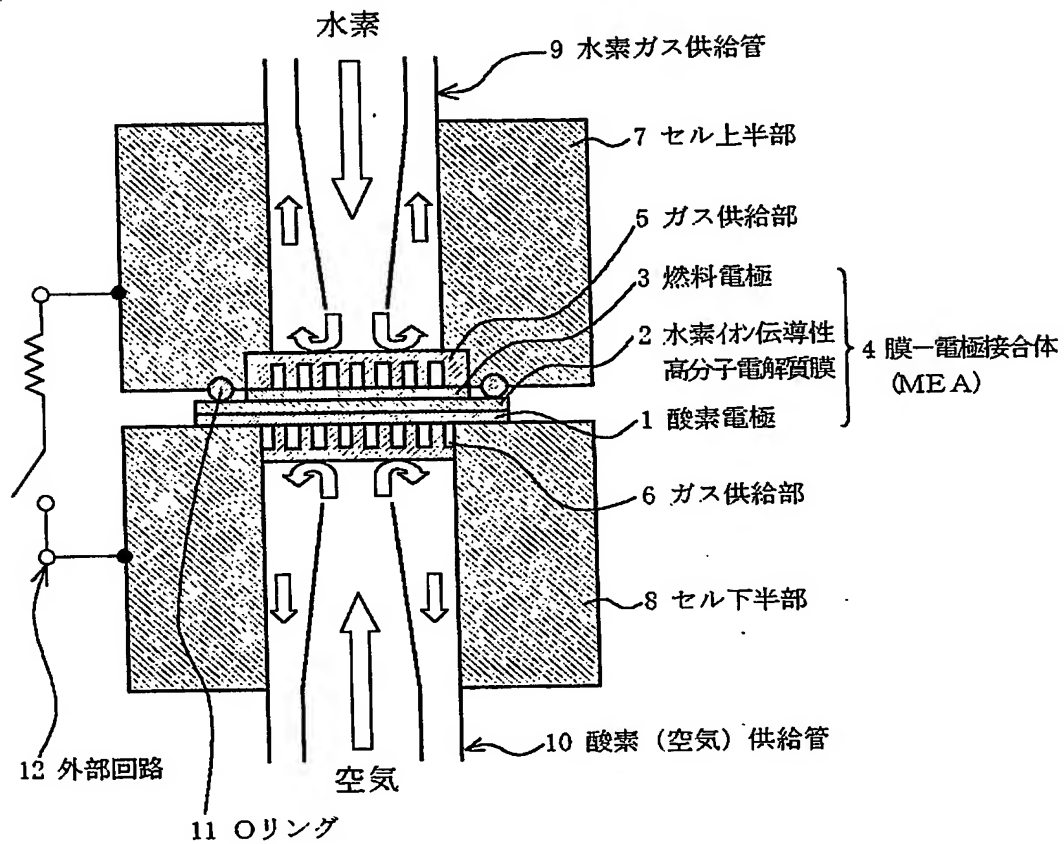


(b) MEA



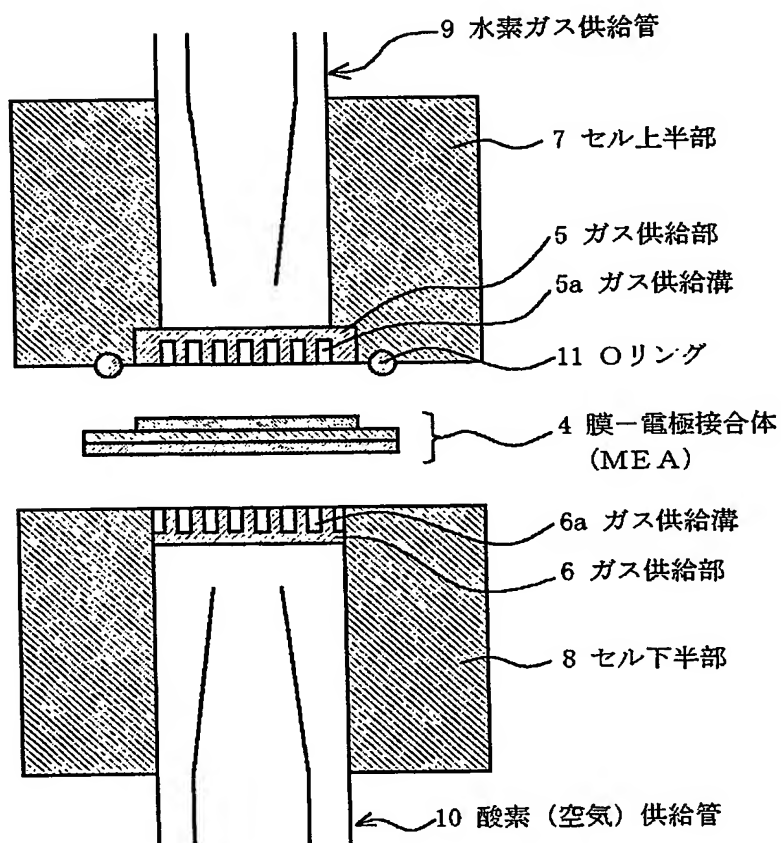
【図 2】

本発明の好ましい実施の形態に基づくMEAを組み込んだ燃料電池の概略断面図



【図 3】

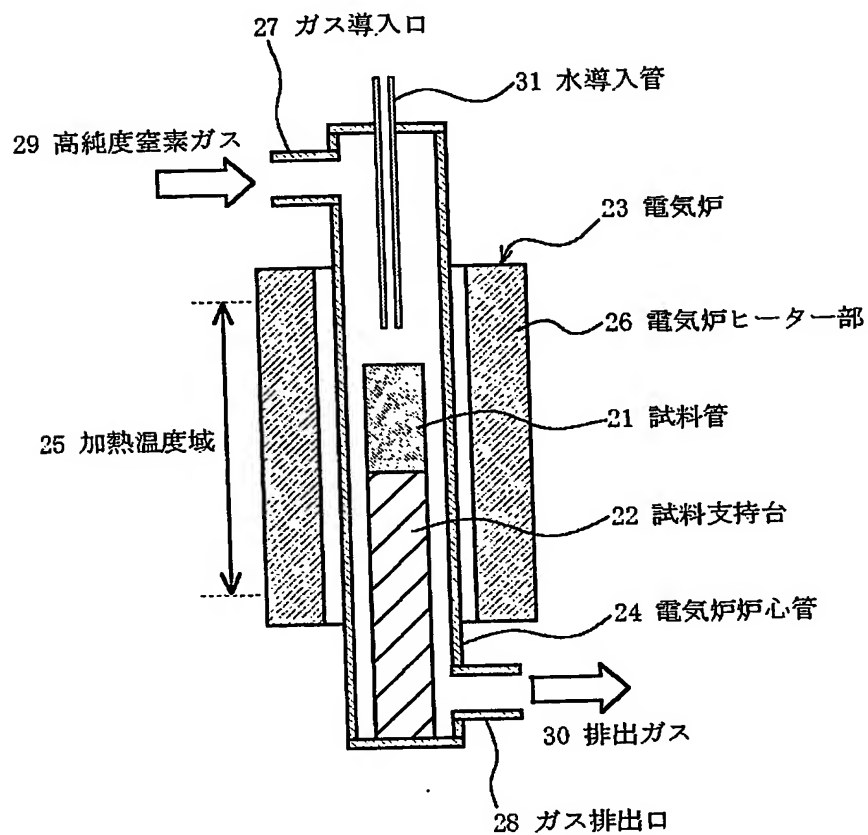
本発明の好ましい実施の形態に基づく燃料電池の構成を示す概略断面図





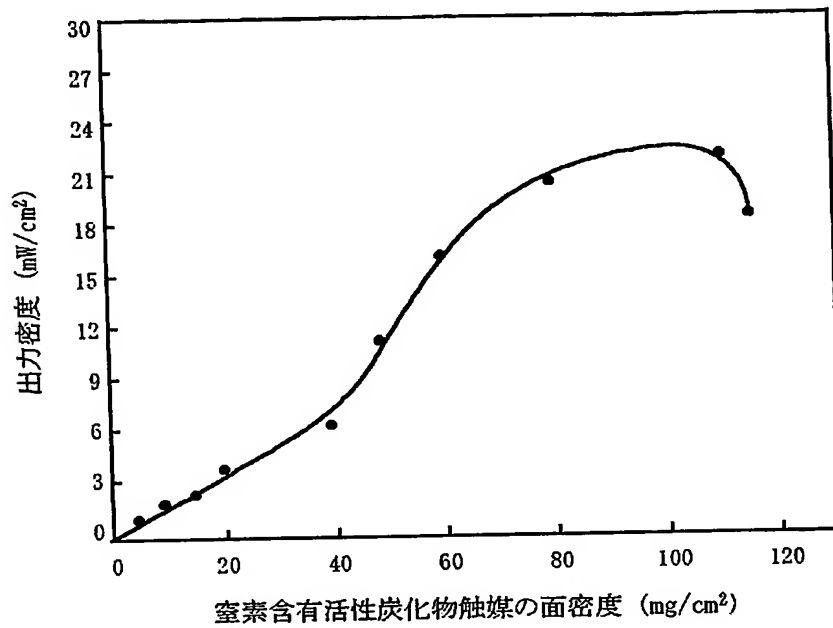
【図 4】

本発明の好ましい実施の形態に基づく、窒素含有活性炭化物触媒の  
合成装置の概略断面図



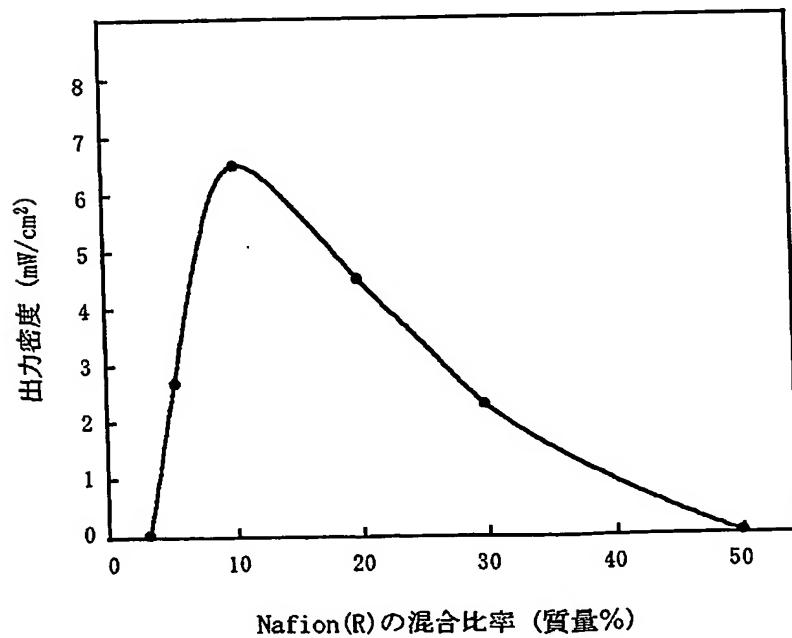
【図 5】

窒素含有炭化物触媒の面密度と燃料電池の出力密度との関係



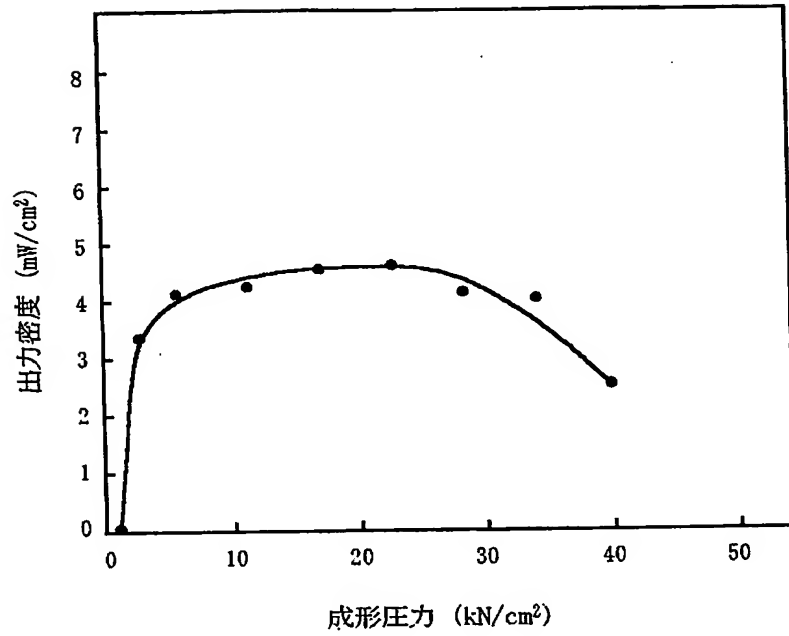
【図 6】

Nafion (R) の混合比率と燃料電池の出力密度との関係



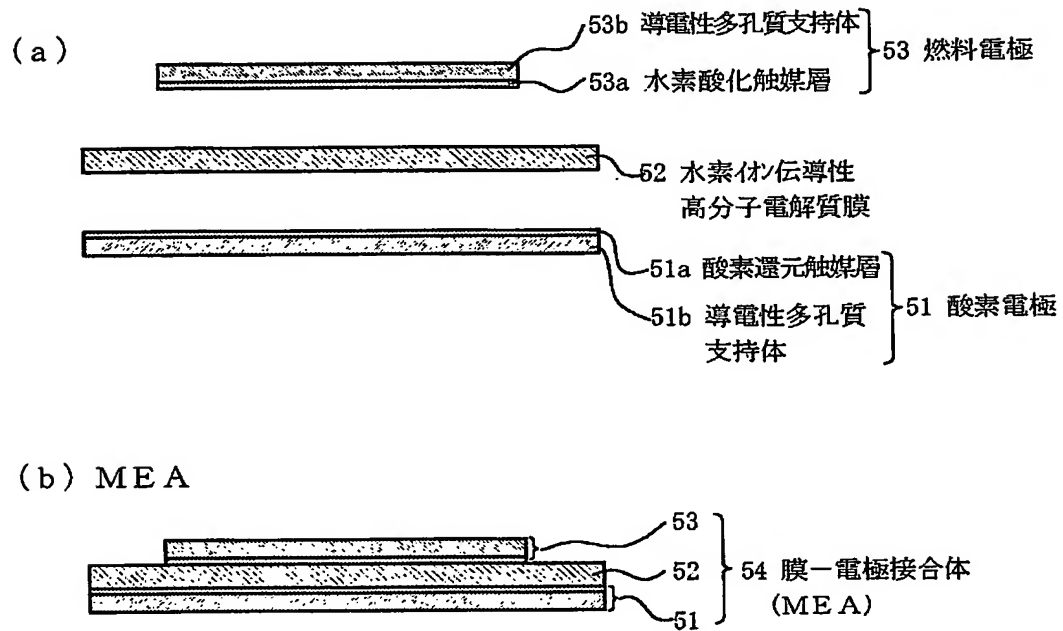
【図 7】

成形圧力と、燃料電池の出力密度との関係



【図 8】

従来の P E F C に用いられている電極等の概略断面図 (a)  
 および M E A の概略断面図 (b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池等に用いられる窒素含有活性炭化物触媒等に適用して好適な触媒、触媒電極及びその製造方法、膜－電極接合体、並びに電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】 窒素含有活性炭化物触媒とNafion(R)等の水素イオン伝導性高分子材料との粉末状混合物を加圧及び／又は加熱により成形して触媒電極を形成し、これを用いて膜－電極接合体(MEA)を作製する。図1は、燃料電池の電気化学部を形成するMEA等の概略断面図である。酸素電極1が、触媒層と電極を兼ねる上記の触媒電極である。この触媒電極は、任意の厚さに作製できる利点があり、触媒層の厚さを厚くして触媒量を増加させ、窒素含有活性炭化物触媒のような効率の低い触媒でも、十分な性能を発揮させることができる。触媒電極1は、水素イオン伝導性高分子材料を含んでいるので、水素イオン伝導性高分子膜とMEAを作製するのに好都合である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 2 9 8 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**